

二茂铁及其衍生物修饰的铂支撑双层脂膜*

邵子厚 李邨

(南京大学配位化学研究所, 南京 210008)

杨昌正

(南京大学化学系, 南京 210008)

提 要

对合成的双二茂铁息夫碱进行了结构表征, 将它们与二茂铁、乙酰二茂铁一起作为修饰物, 首次制得铂支撑的双层脂膜, 用循环伏安法研究了抗坏血酸的电催化氧化, 并讨论了它们的作用机理。

关键词 二茂铁, 双二茂铁息夫碱, 铂支撑双层脂膜, 抗坏血酸, 循环伏安

近年来, 随着分子电子器件研究的逐步开展, 人们对用双层脂膜 (bilayer lipid membrane, BLM) 构成诸如生物传感器、生物燃料电池以及有机二极管开关等的可能性表示了极大的兴趣^[1]。然而, 由于在两个分隔水相之间所形成的双层脂膜很不稳定, 即使在合适的环境下, 它的寿命至多也不过几小时, 很难用于实际, 为了提高膜的稳定性, 已经做过许多尝试, 例如, 在聚碳酸酯微孔膜中所形成的双层脂膜可在数天内保持稳定, 用多糖衍生物覆盖双层脂膜的表面以及通过类脂化合物的聚合作用亦可提高双层脂膜的稳定性^[2]。最近, H.T.Tien 发现在 Pt, Ag, 不锈钢等的新生表面上自组装而成的双层脂膜具有良好的稳定性, 寿命可达 36 h 以上, 从而为双层脂膜用于生物传感器的研制开辟了一个新的途径^[3]。

我们首次用二茂铁及其衍生物修饰的铂支撑双层脂膜作为工作电极, 用循环伏安法研究了它对抗坏血酸的电催化氧化作用。

1 材料与方 法

1.1 双二茂铁息夫碱的制备 甲酰二茂铁以二茂铁为原料, 按文献[4]方法合成, 二茂铁息夫碱 (图 1a 和图 1b) 则由甲酰二茂铁分别与对苯二胺及对联苯二胺缩合而成。其一般

步骤是将芳香二胺的乙醇溶液滴加至快速搅拌的甲酰二茂铁的乙醇溶液中, 温度控制在 0℃ 以下, 置于暗处 12h 后, 即有产物生成, 经分离、提纯后备用。

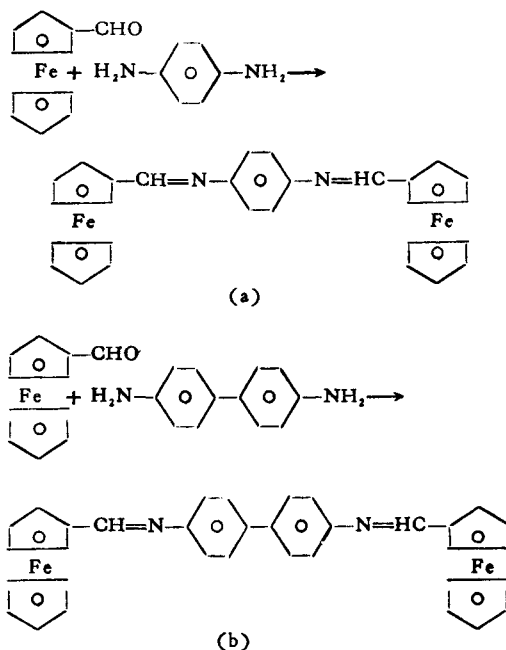


图 1 双二茂铁息夫碱的制备

(a) 双二茂铁对苯二胺息夫碱, (b) 双二茂铁对联苯二胺息夫碱

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1991-07-24 修回日期: 1991-10-10

1.2 工作电极的制备:

1.2.1 成膜溶液的配制: 将十二烷和丁醇以体积比 3:1 相混后作为溶剂,并以此配制 2% 的卵磷脂溶液。然后,每次取出 1.0ml 溶液,分别用二茂铁及其衍生物饱和后备用。

1.2.2 铂支撑双层脂膜的形成: 参照文献[3]可分为以下四步, a. 将一根直径 0.5mm 的铂丝的一端浸入新鲜配制的聚氯乙烯的四氢呋喃溶液中,反复数次后取出晾干备用; b. 在成膜溶液中用解剖刀迅速将聚氯乙烯包封的铂丝顶部割去,让成膜溶液完全覆盖新生表面; c. 大约 10min 后取出铂丝,使其与 0.1 mol/L KCl 溶液接触,吸附在铂丝新生表面上的磷脂将迅速形成薄膜; d. 取出铂丝,放置于空气之中,让吸附于表面上的磷脂最终形成双层脂膜。

1.3 方法与仪器

所合成的双二茂铁息夫碱(图 1a 和图 1b)用 Nicolet IR-170 红外谱仪在 4000—400 cm^{-1} 范围内记录了它们的红外光谱,用 FT-80A 核磁共振仪测定了它们的 ^1H NMR 谱,用 Gouy 天平测定了它们的磁化率。

循环伏安实验采用带有恒温夹套的双室电解池,将其与一台恒温槽相连,控制溶液的温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$,取另一根铂电极为辅助电极,232 型饱和甘汞电极为参比电极,三电极体系与一台 XJP-82(B) 新极谱仪相连,整个实验过程均通 N_2 除 O_2 ,循环伏安图谱用 LZ-3-100 型 X-Y 记录仪绘制,实验中所用的溶液均用石英亚沸蒸馏器制得的二次蒸馏水配制。

2 结果与讨论

2.1 实验中所用的二茂铁及乙酰二茂铁的物理性质在文献[4]中已有评述。所合成的双二茂铁息夫碱(图 1a),分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Fe}_2$,元素分析结果为: C 66.95(67.12), H 4.95(4.85), N 5.33(5.60),呈黄色,熔点为 232—233 $^\circ\text{C}$; 双二茂铁息夫碱(图 1b),分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Fe}_2$,元素分析结果为: C 70.53(70.86), H 5.24(4.91), N 4.76(4.86),呈橙红色,熔点为 231—232 $^\circ\text{C}$ 。

在室温下的磁化率测定表明,两者均为反磁性的化合物。而在所测得的红外光谱中,原属于二茂铁的 475,491,817,1005,1111,1412 和 3085 cm^{-1} 的一些主要谱带仍被保留。具体而言,前两者归属于环金属环的伸缩和摇摆,后两者则依次归属于垂直和平行于 C—H 的振动,1111 cm^{-1} 和 1412 cm^{-1} 则分别归属于不对称环的呼吸振动和不对称 C—C 键的伸缩,而 C—H 键的伸缩则归属于 3085 cm^{-1} 。然而,原来甲酰二茂铁的 1683—1661 cm^{-1} 的归属于醛基的强带则消失了,取而代之的则是 $1600 \pm 20\text{cm}^{-1}$ 的一个强带,它归属于配合物中具有息夫碱的振动 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 。

在氘代氯仿中记录了双二茂铁息夫碱(图 1a 和图 1b)的质子磁共振谱,约在化学位移 $\delta = 4.26\text{ppm}$ 处呈现未取代环戊二烯环的质子信号,而来自于取代环戊二烯环上的质子则在 $\delta = 4.45$ 和 4.80 ppm 处呈现宽峰,芳香质子信号分别出现于 7.18 和 7.61 ppm 处,而来自—CH=N—的质子则分别在 8.38 和 8.43 ppm 处出现一个单峰。

由于双二茂铁息夫碱(图 1a 和图 1b)的分子内存在着包括芳基在内的共轭体系,与二茂铁的可见光谱相比,原来在 450 和 350nm 附近的吸收呈现红移。

2.2 抗坏血酸(AH_2)作为一种水溶性的维生素,它在生命过程中除了促进各种支持组织及细胞间粘合物的形成以外,在生物氧化体系中很可能有传递电子及作为氢供体的作用^[5],因其作用机理仍未弄清,故长期以来一直是生物化学及生物电化学领域中研究的课题之一。近年来,随着高聚物薄膜修饰电极的发展,已用化学法、电化学法、等离子法在碳电极表面形成聚乙烯二茂铁薄膜,并研究了这些电极对抗坏血酸的电催化作用^[6-8]。为了使所修饰的电极更加适合于生物体系,我们利用磷脂分子在新生态的铂电极表面有可能形成化学键的性质^[9],用二茂铁及其衍生物修饰的铂支撑双层脂膜研究了抗坏血酸的电催化氧化。

为此,我们将二茂铁及其衍生物(见表 1)

作为修饰剂嵌入双层脂膜,起着电子传递体的作用^[10],当它们与抗坏血酸在脂膜界面上相互接触时,随着电位从零向正向扫描,二茂铁及其衍生物将在电极上氧化,而其生成物又迅速被抗坏血酸还原,使其不断再生. 整个电催化氧化过程如图 2 所示.

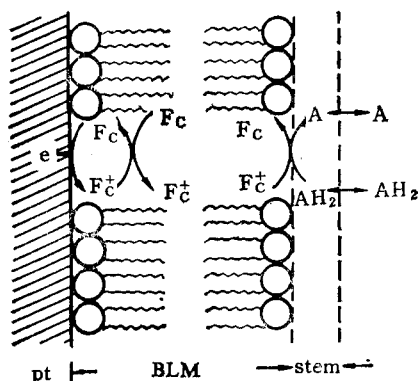
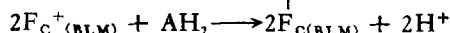
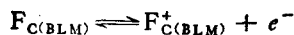


图 2 二茂铁及其衍生物修饰的铂支撑 BLM 界面上 AH_2 的氧化反应

具体而言,大致可以分为以下四步: a. 溶液中的 AH_2 沿着浓度梯度向 BLM 表面的斯特恩 (Stern) 层内扩散, b. 在 BLM 界面上二茂铁 (Fc) 及其衍生物与 AH_2 发生氧化还原反应:



c. 电子在 BLM 疏水区通过相邻二茂铁及其衍生物之间的电子传递,过程 d. 电子在铂电极表面与 BLM 的另一亲水端界面进行电子交换. 一般来说,在整个动力学过程中,铂电极与 BLM 界面之间的电子交换速率较快,故它不是限速步骤,而抗坏血酸在斯特恩层中的扩散速度的快慢及浓度的大小则是速度决定步骤.

循环伏安的实验结果表明,第一,铂支撑的 BLM 中的二茂铁及其衍生物不象聚乙烯二茂铁那样已与电极表面成为一体,在循环扫描时,聚合链上的二茂铁-二茂正铁格点的氧化还原呈现明显的可逆过程^[8],当溶液中存在抗坏血酸时,工作电极的阳极峰电流 I_{pa} 显著增大,而

阴极峰电流则随之减小. 从图 3 和表 1 可见,溶液中 AH_2 的浓度愈大(从 10^{-3} — 10^{-2} mol/L),溶液与 BLM 的斯特恩层之间的浓度梯度越大, AH_2 向其中的扩散速度愈快,催化的电流值也相应增大. 显然,阳极过程为 BLM 内二茂铁及其衍生物的氧化,由于 BLM 电化学反应产生的二茂正铁被斯特恩层中的 AH_2 还原,促进了氧化过程的发生,当 AH_2 浓度足够大时, BLM 内剩余的二茂正铁的还原受到抑制,阴极峰电流 I_{pc} 急剧减小,阳极峰电流 I_{pa} 大大增加.

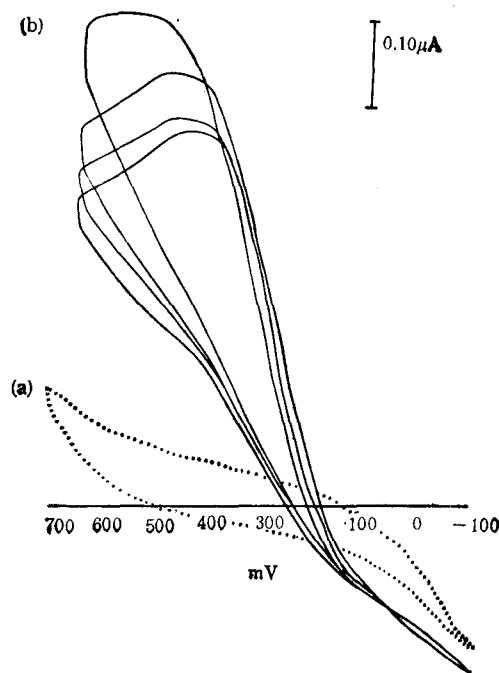


图 3 双二茂铁二茂正铁修饰的铂支撑 BLM 对 AH_2 的电催化
(a) 0.1 mol/L NaCl-0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$;
(b) 0.1 mol/L NaCl-0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ -
0.01 mol/L AH_2

表 1 为抗坏血酸浓度分别为 1×10^{-3} (A), 5×10^{-3} (B), 1×10^{-2} (C) mol/L 时,在扫描速度 100 mV/s 下所得到的阳极峰电位与峰电流的数值. 结果表明,与二茂铁相比,双二茂铁二茂正铁 (图 1a 和图 1b) 在 I_{pa} 值方面的差异不大,但由于共轭结构的引入,对 E_{pa} 值的影响则相当大,特别是前者,它与二茂铁的 E_{pa} 竟相差 60 mV. 第三,表 2 中列出了抗坏血酸浓度为 1×10^{-2} mol/L 时,在不同的扫描速度 (60—200

表 1 二茂铁及其衍生物修饰的铂支撑 BLM 的 E_{pa} 与 I_{pa}

化 合 物	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μA)		
		A	B	C
Fc	510	0.340	0.430	0.525
$Fc \begin{array}{c} O \\ \\ CCH_3 \end{array}$	520	0.215	0.320	0.470
$Fc-CH=N-C_6H_4-N=CH-Fc$	450	0.320	0.410	0.505
$Fc-CH=N-C_6H_4-C_6H_4-N=CH-Fc$	550	0.205	0.370	0.485

表 2 不同扫描速度下二茂铁及其衍生物修饰的铂支撑 BLM 的 I_{pa}

ν (mV/s)	I_{pa} (μA) Fc	I_{pa} (μA) $Fc \begin{array}{c} O \\ \\ CCH_3 \end{array}$	I_{pa} (μA) $Fc-CH=N-C_6H_4-N=CH-Fc$	I_{pa} (μA) $Fc-CH=N-(C_6H_4)_2-N=CH-Fc$
60	0.435	0.420	0.430	0.425
80	0.470	0.450	0.460	0.455
100	0.525	0.470	0.505	0.485
200	0.590	0.520	0.585	0.560

mV/s) 下电极的 I_{pa} 值。若将 I_{pa} 对 $\nu^{1/2}$ 作图, 均可得到直线, 表明在所用的扫描速度范围内, 电极反应将受溶液中 AH_2 向 BLM 的斯特恩层的扩散所控制。

致谢: 本文还得到南京大学现代分析中心的部分资助。

参 考 文 献

1 田心禄. 化学通报, 1989;(7): 1

- Janas T *et al.* *Bioelectrochem Bioenerg*, 1988; 19: 405
- Tien H Ti *et al.* *Bioelectrochem Bioenerg*, 1989; 22: 211
- You X Z *et al.* *Elect Chem Acta*, 1989; 34: 249
- Ochiai E. *Bioinorganic chemistry an introduction*. Boston: Allyn and Bacon Inc, 1977: 440—441
- Dautartas M *et al.* *J Electroanal Chem*, 1980; 109: 301
- 邹明珠等. 高等学校化学学报, 1985; 6(2): 123
- 吕紫玲等. 化学学报, 1986; 44: 32
- Leidbeiser H *et al.* *Science*, 1988; 24: 1379
- Tien H Ti *et al.* 生物化学与生物物理进展, 1990; 17(5): 359

光合放氧的电极电位测定法的研究

倪 红 兵

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

金 沙

(复旦大学生物系, 上海 200433)

提 要

介绍了用电极电位法测定植物的光合放氧速率, 由此可以测定其放氧活性, 此法具有应用面广、设备简便、灵敏度、反应快及可以连续记录的特点, 是一种研究光合作用的新方法。

关键词 光合放氧, 电极电位, 放氧活性